

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C14C 3/22, C08F 126/02, 226/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/53104 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02147 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 1999 (29.03.99)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 15 946.3 9. April 1998 (09.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): NEGELE, Anton [DE/DE]; Platanenweg 2, D-67146 Deidesheim (DE). WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstädter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Wellsring 138, D-67098 Bad Dürkheim (DE). IGL, Georg [DE/DE]; Bachstrasse 5, D-71554 Weissach (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<p>(54) Title: POLYMER TANNING AGENTS CONTAINING N-VINYL UNITS</p> <p>(54) Bezeichnung: N-VINYLINEINHEITEN ENTHALTENDE POLYMERE GERBSTOFFE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to the use of polymers containing n-vinyl units, obtained by radically initiated polymerization of a monomer or a monomer mixture consisting of (A) 5 to 100 wt.% n-vinylamides or n-vinylamines; (B) 0 to 95 wt.% monoethylenically unsaturated carboxylic acids with 3 to 8 C atoms or the derivatives thereof; (C) 0 to 95 wt.% n-vinyl or C-vinyl compounds and (D) 0 or less than 10 wt.% copolymerizable monomers. Said polymers are used in the form of aqueous solutions or dispersions for self-tanning, pre-tanning or co-tanning smoothed skins and pelts and for retanning hides and fells.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus: (A) 5 bis 100 Gew.-% N-Vinylamiden oder N-Vinylaminen; (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen oder deren Derivaten; (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- oder C-Vinylverbindungen und (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer Monomere, erhältlich sind, in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

N-Vinyleinheiten enthaltende polymere Gerbstoffe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten aus N-Vinylamiden und/oder N-Vinylaminen und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihren Derivaten, sonstigen N-Vinyl- und/oder C-10 Vinylverbindungen sowie sonstigen copolymerisierbaren Monomeren in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen als Leder- und Fellgerbstoffe.

Bei der Lederherstellung wird die Hauptgerbung üblicherweise mit mineralischen Gerbstoffen wie basischen Chrom-, Aluminium- und/oder Zirkoniumsalzen allein oder in Kombination mit synthetischen Gerbstoffen durchgeführt. Eine anschließende Nachgerbung mit natürlichen oder synthetischen Gerbstoffen dient hauptsächlich der Verbesserung von Ledereigenschaften wie Griff, Weichheit, Narben-20 beschaffenheit und Fülle.

Als Gerbstoffe in der Nachgerbung werden beispielsweise Syntane, also wasserlösliche Kondensationsprodukte aus z.B. Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff, ferner Ligninsulfonsäuren und auch Polymere und Copolymere auf Basis von Acrylsäure und anderen ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäuren, in der Regel in Kombination mit den vorgenannten Syntanen, eingesetzt.

30 So wird z.B. in der US-A 2 205 882 und der US-A 2 205 883 die Verwendung von Polyacrylsäure, von Copolymeren aus Acryl- und Methacrylsäure, von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, von Polymethacrylsäure sowie von Copolymeren der Methacrylsäure mit Styrol bzw. Methylmethacrylat zum Gerben von Leder beschrieben.
35 Nachteilig bei diesen Produkten ist, daß sich oftmals nicht die gewünschte Fülle und Narbenfeinheit erreichen läßt. Zudem treten bei derartigen Verbindungen oft Tendenzen zur Losnarbigkeit bzw. Doppelhäutigkeit, insbesondere in den loser strukturierten Teilen der Haut auf. Weiterhin hellen diese Produkte im allgemeinen die 40 Färbung stark auf, führen dadurch zu einem Mehrverbrauch an Farbstoffen und somit zur Rezeptur-Verteuerung.

Aus der DE-A 32 45 541, der DE-A 32 48 019 und der DE-A 32 48 031 sind Copolymerisate aus Vinylphosphonsäureestern, ungesättigten Sulfonsäureestern, wobei die Menge dieser beiden Monomeren zusammen mindestens 10 Gew.-% beträgt, Acrylamid und gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% weiteren Monomere wie N-Vinylamiden und/oder un-

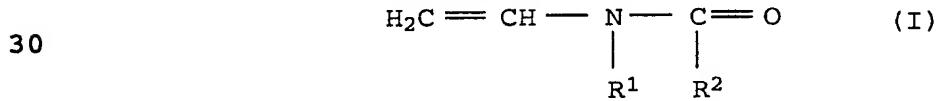
gesättigter Monocarbonsäuren bekannt. Die Copolymerivate werden u.a. auch als Nachgerbstoffe empfohlen.

Copolymerivate aus N-Vinylcarbonsäureamiden und deren mono-
 5 ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Acrylsäure, Acryl-
 säureestern, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon oder Acrylnitril sind
 als Stoffe allgemeine bekannt, ebenso die daraus durch Einwirkung
 von Säuren oder Basen erhältlichen modifizierten Copolymerivate,
 bei denen die Carbonamidgruppen ganz oder teilweise aus den ein-
 10 polymerisierten N-Vinylcarbonsäureamiden eliminiert sein können
 und bei denen die einpolymerisierten Comonomeren gegebenenfalls
 hydrolysiert sind. Solche partiell oder vollständig hydrolysierten
 Copolymerivate des N-Vinylformamids werden beispielsweise als
 Trocken- und Naßverfestiger bei der Herstellung von Papier, als
 15 Fixiermittel und als Promotoren für die Diketenleimung verwendet.

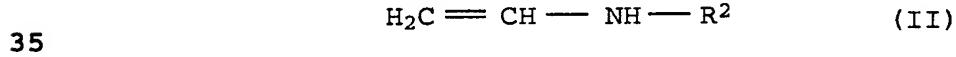
Die bekannten polymeren Nachgerbstoffe für Leder sind hinsichtliche der Fülle, Fein- und Festnarbigkeit, die sie dem Leder verleiht, sowie im färberischen Verhalten noch verbesserungsbedürftig. Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu-
 20 grunde, derartige Nachgerbstoffe mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurde die Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden
 25 Polymeraten, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

(A) 5 bis 100 Gew.-% eines N-Vinylamids der allgemeinen Formel I



und/oder eines N-Vinylamins der allgemeinen Formel II



in denen R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-bis C₆-Alkyl bedeuten,

40 (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen, Anhydriden, Estern, Amiden und/oder Nitriilen,

45 (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- und/oder C-Vinylverbindungen aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-

imidazol, N,N-Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol und Methylstyrole und

- (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer Monomerer,

wobei die Summe der Monomeren (A) bis (D) 100 Gew.-% ergibt und wobei die aus den N-Vinylamiden I stammenden N-Acylgruppen durch hydrolytische Abspaltung mit Säuren oder Basen aus den erhaltenen Polymerisaten teilweise oder vollständig entfernt werden können, erhältlich sind,

in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell gefunden.

Als Monomere (A) der Formel I kommen beispielsweise folgende Vinylcarbonsäureamide in Betracht: N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-Butyramid. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

Als Monomere (A) der Formel II kommen beispielsweise die den oben genannten Vinylcarbonsäureamiden entsprechenden Vinylamine (H anstelle von R¹) mit dem gleichen Rest R² in Betracht.

Als Monomere (B) eignen sich monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form der freien Säure und - soweit vorhanden - der Anhydride oder in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Um diese Monomeren zu neutralisieren, verwendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wäßriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin.

Weitere geeignete Monomere (B) sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat,

Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomere (B) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Mischungen hiervon ein.

- Bei den Monomeren (C) werden Styrol und Methylstyrole, d.h. α -Methylstyrol, β -Methylstyrol, α -Methylstyrol, m -Methylstyrol und p -Methylstyrol, bevorzugt.
- Als sonstige copolymerisierbare Monomere (D) sind beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure(3-sulfopropyl)ester und Acrylamido-methylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure, zu nennen.

Es ist selbstverständlich bei allen vier Monomersorten (A) bis (D) auch möglich, jeweils Mischungen der genannten Monomere einzusetzen.

Des weiteren sind ebenfalls Ppropfcopolymerisate der oben beschriebenen N-Vinyleinheiten enthaltenden Homo- oder Copolymeren als Ppropfgrundlage mit beispielsweise Styrol und/oder Methylstyrolen, Acrylnitril, Acrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-n-butylerster oder weiteren im obigen Teil bereits genannten Monomeren unter die anspruchsgemäßen Polymerisate zu subsummieren. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aller bereits genannten Monomeren zur Propfung der N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymeren einzusetzen.

Die Monomeren (A) werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, vor allem 20 bis 60 Gew.-%, eingesetzt.

5

Die Monomeren (B) werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, vor allem 25 bis 75 Gew.-%, eingesetzt.

5 Die Monomeren (C) werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, eingesetzt.

Die Monomeren (D) werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 9 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 5 Gew.-%, vor allem von 0,1 bis 10 5 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Monomeren-mischung aus

15 10 bis 70 Gew.-% der Monomeren (A),
10 bis 90 Gew.-% der Monomeren (B),
0 bis 50 Gew.-% der Monomeren (C) und
0 bis 5 Gew.-% der Monomeren (D)

20 ein.

Die Herstellung der beschriebenen Polymerisate erfolgt nach be-kannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, unter Verwendung von radikal-25 bildenden Verbindungen.

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Be-reich von 30 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 110°C. Die Polymerisa-tion erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren, die 30 unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Initiatoren (Starter) sind beispielsweise Wasserstoff-peroxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und ins-besondere nichttoxidierende Initiatoren, wie in Radikale zerfal-lende Azoverbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydro-35 chlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N-dimethylenisobutyramidin)dihydro-chlorid, 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azobisiso-butylonitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen 40 verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Menge des Starters für die radikalische Polymerisation, die benutzt wird, liegt im Be-reich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mo-nomeren.

Falls Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht 45 werden, kann man beispielsweise die Initiatormengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man außerhalb des oben für die Initiatormengen angegebenen Berei-

6

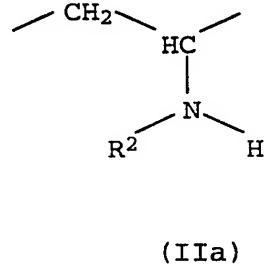
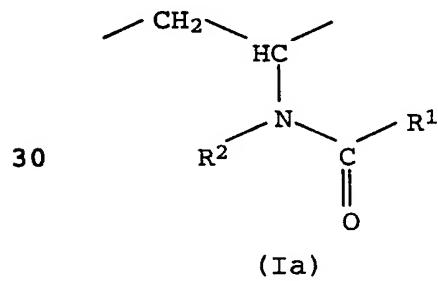
ches liegt. Niedrigmolekulare Copolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man in Gegenwart von Polymerisationsreglern arbeitet oder Polymerisationsregler und höhere Mengen an Initiatoren als üblicherweise erforderlich anwendet. Geeignete Polymerisationsregler können dabei in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, zugesetzt werden und sind beispielsweise Ameisensäure, Dodecylmercaptopan, Thioglycolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole.

10

Die beschriebenen Polymeren weisen K-Werte von mindestens 7 auf, vorzugsweise liegen sie bei 10 bis 250, insbesondere bei 20 bis 100. Die Polymeren können jedoch auch K-Werte bis zu 300 annehmen. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932), in wäßriger Lösung bei 25°C bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Aus den beschriebenen Polymerisaten erhält man durch teilweise 20 oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen oder der C₁- bis C₆-Alkyl-C=O-Gruppen aus dem in das Polymerisat einpolymerisierten N-Vinylamiden I unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen hydrolysierte Homo- oder Copolymerivate, die Einheiten der Formel Ia und/oder IIa aufweisen:

25



35 In den Formeln Ia und IIa haben die Substituenten R¹ und R² jeweils die oben angegebene Bedeutung. In Abhängigkeit von den bei der Hydrolyse gewählten Reaktionsbedingungen enthält man entweder eine partiell (beispielsweise mit Hydrolysegraden von 3 bis 98 %, insbesondere 30 bis 90 %) oder vollständige Hydrolyse der Einheiten Ia. Wenn Copolymerivate der N-Vinylamide I eingesetzt werden, 40 so können auch die eingesetzten Comonomeren je nach gewählter Hydrolysebedingung chemisch verändert werden, z.B. entstehen aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten, aus Acrylsäuremethylester-Einheiten Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten 45 Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten.

Die Einheiten der Formel IIa können somit entweder durch Einsatz von N-Vinylaminen II als Monomere (A) oder durch die beschriebene Hydrolyse der aus den N-Vinylamid-Monomeren I stammenden Einheiten der Formel Ia entstehen.

5

Als Hydrolysemittel eignen sich Mineralsäuren, z.B. Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wässriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren,

10 z.B. C₁- bis C₅-Carbonsäuren und aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Pro Acylgruppenäquivalent, das aus den einpolymerisierten Einheiten Ia abgespalten werden soll, benötigt man 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure.

15 Die Hydrolyse der einpolymerisierten Einheiten der Struktur Ia kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Hydrolyse kann auch in Gegenwart von Ammoniak 20 oder Aminen durchgeführt werden.

Die so erhältlichen Polymerisatlösungen oder -dispersionen lassen sich in hervorragender Weise als Gerbstoffe bei der Leder- und Pelzherstellung einsetzen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Gerbstoffe die beschriebenen N-Vinyleinheiten enthaltende Polymerisate in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen einsetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate können zum Mitgerben von Blößen und Fellblößen zusammen mit den Gerbstoffen der Hauptgerbung, welche beispielsweise eine Chrom-, Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumgerbung sein kann, verwendet werden. In diesem Fall werden die Arbeitsbedingungen bezüglich pH-Wert, Temperatur und Dauer der Behandlung auf die Anforderungen der Hauptkomponenten der Gerbung eingestellt, das gleiche gilt für die Behandlungsapparatur und die Flottenlänge sowie für die Nachbehandlung. Die benötigte Menge an erfindungsgemäß verwendetem Copolymerisat beträgt hierbei normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%.

45 Insbesondere können die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate zum Nachgerben von bereits gegerbtem Leder und Fell, beispielsweise Chromleder (sog. wet blue), wet white (mit z.B. Aldehyden

oder synthetischen Gerbstoffen vorgegerbten Blößen oder Fellblößen) oder vegetabilisch gegerbtem Leder oder Fell, in wäßriger Flotte verwendet werden. Vorzugsweise werden Chromleder nachgegerbt. Hierbei arbeitet man in der Regel so, daß die gepickelten 5 Blößen und Felle, beispielsweise Rindsblößen mit Spaltstärken von 1,5 bis 4 mm, mit beispielsweise einem chromhaltigen Gerbstoff wie einem Chrom-III-Salz, z.B. Cr(III)-Sulfat, in an sich bekannter Weise gegerbt, die so erhaltenen vorgegerbten Häute entsäuert und bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 3,5 bis 6, und 10 bei Temperaturen von 15 bis 60°C, insbesondere bei 25 bis 45°C, während eines Zeitrahmens von 0,25 bis 12 Stunden mit einer wäßrigen Lösung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate behandelt werden. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an erfindungsgemäß verwendeten 15 Polymerisaten, berechnet als 100 % Wirksubstanz, beträgt normalerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. Die Flottenlänge beträgt üblicherweise 30 bis 200 % bei Blößen und 100 bis 2.000 % bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders.

20 Nach und erforderlichenfalls auch vor der Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 3 bis 5 eingestellt, wozu man beispielsweise eine organische Säure wie Ameisensäure oder deren Salze, Salze der Kohlensäure, oder synthetische 25 Gerbstoffe mit neutralisierender Wirkung verwendet, und gegen Ende oder nach der Behandlung gewünschtenfalls färbt und fettet.

Das derart nachgegerbte Leder bzw. Fell kann vor der Nachgerbung 30 mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten zusätzlich mit anderen Gerbstoffen wie anderen Polymergerbstoffen, synthetischen oder vegetabilischen Gerbstoffen behandelt worden sein. Auch können die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate gleichzeitig mit 35 derartigen zusätzlichen Gerbstoffen eingesetzt werden.

Als zusätzliche oder gleichzeitig eingesetzte Gerbstoffe kommen alle üblichen Mittel mit Gerbwirkung auf Blößen und Fellblößen in Betracht. Eine umfassende Abhandlung derartiger Gerbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 11. Band, Seiten 585 bis 612 (1960). Einzeln zu erwähnende Gerbstoffklassen sind die mineralischen Gerbstoffe, z.B. Chrom-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumsalze, die synthetischen Gerbstoffe, die vegetabilen Gerbstoffe und die Polymergerbstoffe.

45

Eine Alleingerbung und eine Vorgerbung mit den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten ist ebenfalls möglich, jedoch von geringerem Interesse.

- 5 Die mit den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten erzeugten Leder ergeben hervorragende Ergebnisse bezüglich Lichtechtheit und Wärmestabilität. Dies ist besonders auf chromvorgegerbtem Leder zu beobachten. Zudem weisen die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate schon bei kleinen Einsatzmengen eine sehr gute
10 Fülle, gute Fein- und Festnarbigkeit auf.

Überraschenderweise ist der Nachteil von Polymeren auf Acryl- und Methacrylsäure-Basis in dem färberischen Verhalten bei den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten nicht mehr gegeben. So
15 ergeben derartige Produkte Leder mit einer sehr dunklen Färbung, wobei gleichzeitig sehr gleichmäßige und egale Färbungen erreicht werden.

Ein besonderer Vorteil der erfundungsgemäß verwendeten Polymeri-
20 sate ist darin zu sehen, daß sie im Gegensatz zu herkömmlichen Syntanen keine gesundheitsgefährdenden unsulfonierte Phenole als Restmonomere enthalten können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung wei-
25 ter veranschaulichen, ohne jedoch als Beschränkung verstanden zu werden. Prozentangaben beziehen sich - soweit nicht anders angegeben ist - stets auf das Gewicht.

Beispiele

- 30 1. Herstellung der Polymerisate

Beispiel 1

35 In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer, zwei automatischen Zulaufdosiereinrichtungen und Ölbadheizung wurden 880 g Wasser, 98 g Maleinsäureanhydrid, 80 g Natriumhydroxid und 2,3 g Natriumdihydrogenphosphat vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung betrug 6,5. Nun wurde im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C
40 erhitzt und Vakuum bis zum leichten Sieden angelegt (Druck ca. 470 mbar). Innerhalb von 4 Stunden wurden eine Mischung aus 71 g N-Vinylformamid und 2,5 g Mercaptoethanol (Zulauf 1) und in 6 Stunden 7,5 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 100 g Wasser (Zulauf 2), gleichmäßig
45 zudosiert. Nach Zulaufende wurde der Ansatz für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Kondensat (insgesamt 375 g) abdestilliert. Die

10

resultierende Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 34,0 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 48,7.

5 Anschließend wurde die Polymerisatlösung in demselben Glasreaktor auf 80°C erhitzt und innerhalb einer Stunde wurden 80 g einer 50 %igen Natronlauge zugetropft. Anschließend wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt, abgekühlt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7,0 eingestellt. Der
10 Hydrolysegrad des Polymeren betrug 100 %.

Beispiel 2

In einem 21 Glasreaktor mit Ankerrührer, drei automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 539,5 g Wasser, 0,66 g 85 %ige Phosphorsäure und 0,51 g 50 %ige Natronlauge vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung betrug 6,5. Nun wurde im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 79,2 g Acrylsäure, 88,0 g 50 %iger Natronlauge und 100 G Wasser (Zulauf 1) und 51,8 g N-Vinylformamid (Zulauf 2) gleichmäßig zudosiert. Die Hälfte einer Lösung von 3,25 g 2,2'-Azobis(2-amidino-propan)-dihydrochlorid in 100 g H₂O (Zulauf 3) wurde ebenfalls in zwei Stunden und der Rest von Zulauf 3 in einer weiteren Stunde zugegeben. Nach Zulaufende wurde das wäßrige Lösungscopolymerisat bei konstanten 85°C für zwei Stunden auspolymerisiert. Die Lösung besaß einen Feststoffgehalt von 17 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in 5 %iger
30 NaCl-Lösung, betrug 46,8.

Beispiel 3

454 g der wäßrigen Copolymerisatlösung aus Beispiel 2 wurden in einem 11 Glaskolben, ausgestattet mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, unter Rühren auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten wurden 27,6 g 50 %ige Natronlauge zudosiert und der Ansatz wurde für drei Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde abgekühlt und mit 36,6 g konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Polymeren betrug 79 %. Der Wirkstoffgehalt der Lösung lag bei 12,4 %.

Beispiel 4

In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer, vier automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 600 g Toluol vorgelegt und unter Inertgas auf Rückflußtemperatur (110°C) erhitzt. Innerhalb von einer Stunde wurden nun 24 g Styrol (Zulauf 1) gleichmäßig zudosiert. Während 4 Stunden ließ man gleichmäßig 71 g N-Vinylformamid (Zulauf 2) und 49 g Maleinsäureanhydrid, gelöst in 100 g Toluol (Zulauf 3), zulaufen. Zulauf 4, 5 g 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), gelöst in 45 g Toluol, wurde während 5 Stunden zugefahren. Nach einer Nachpolymerisationszeit von 2 Stunden wurde das angefallene Polymerisat abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Polymerisat betrug 144 g. Der K-Wert, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 35,5.

130 g des angefallenen Terpolymerisats wurden im weiteren in 520 g Wasser gelöst und mit 152 g 50 %iger Natronlauge für 6 Stunden bei 80°C hydrolysiert. Anschließend wurde mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Polymeren betrug 80 %.

2. Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel A: Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder

Ein Rindwetblue der Falzstärke 1,5 mm wurde in der üblichen Weise gespült, gewaschen und anschließend mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat bei 30°C auf einen pH von 4,5 entsäuert. Nach dem Waschen wurde in 100 % Flotte mit 1 % des hydrolysierten Copolymerisats aus Beispiel 1, bezogen auf den Feststoffgehalt, 30 Minuten bei 35°C gewalkt und dann mit 4 % eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffes auf Basis eines Phenolsulfosäure-Formaldehyd-Kondensates versetzt und nochmals 90 Minuten gewalkt. Danach wurde das Leder erneut gewaschen und in 100 % Flotte bei 50°C mit 1 % eines handelsüblichen Farbstoffes innerhalb 20 Minuten gefärbt. Es folgte in der gleichen Flotte die Fettung mit 5 % eines handelsüblichen Fettlickers. Danach wurde mit Ameisensäure auf einen pH von 3,5 abgesäuert. Nach einem kurzen Spülgang wurde das Leder ausgereckt, getrocknet, konditioniert und gestollt. Man erhielt ein Leder mit sehr guter Fülle bei einem elastischen Griff und festen Narben. Die Färbung mit anionischen Farbstoffen war wesentlich intensiver, brillanter und egaler als

12

bei vergleichbaren Handelsprodukten, basierend auf Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure.

Analog zu Beispiel A wurden die nicht hydrolysierten bzw. 5 teilhydrolysierten Copolymerisate aus den Beispielen 2 bis 4 eingesetzt, wobei je nach Zusammensetzung der Produkte die Eigenschaften in Fülle, Farbtiefe und Feinnarbigkeit variierten. In jedem Fall waren die Leder festnarbig, insbesondere 10 in den Flämen und Flanken. Die Färbungen waren den handelsüblichen Polymeren in Farbtiefe und Egalität überlegen.

Beispiel B: Nachgerbung von Chromleder in Kombination mit vegetabilierten Gerbstoffen zu Schuhoberleder

Analog zu Beispiel A wurde ein Rindwetblue der Falzstärke 15 1,5 mm gewaschen und entsäuert. Danach erfolgte die Behandlung des Leders in 100 % Flotte mit 1 %, bezogen auf den Wirkstoffgehalt, des hydrolysierten Copolymerisates aus Beispiel 1 innerhalb 30 Minuten bei 40°C. Daraufhin wurde zu 20 der gleichen Flotte 5 % eines handelsüblichen Vegetabilgerbstoffes (Mimosa) und 2 % eines handelsüblichen Harzgerbstoffes zugesetzt und 90 Minuten gewalkt. Die Flotte wurde mit Ameisensäure auf pH 4,2 eingestellt und nochmals 20 Minuten gewalkt. Analog zu Beispiel A wurde anschließend gewaschen, 25 gefärbt, gefettet und abgesäuert. Man erhielt ein standiges Leder mit hervorragender Fülle und Festigkeit, insbesondere geeignet für den festeren Schuhtyp. Die Färbung war trotz des Einsatzes des Vegetabilgerbstoffes sehr brillant, egal und farbtief.

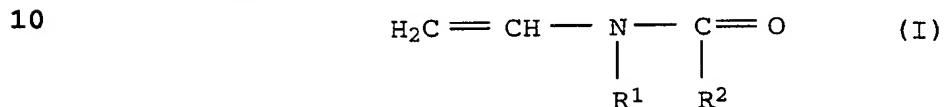
Analog zu Beispiel B wurden die Copolymerisate aus den Beispielen 2 bis 4 eingesetzt, wobei auch hier die Eigenschaften 30 in Fülle, Farbtiefe und Egalität den handelsüblichen Polymeren überlegen waren. Das Beispiel B zeigt die hervorragend 35 gute Kombinierbarkeit der erfundungsgemäßen Polymere mit den bei der Lederherstellung üblicherweise eingesetzten synthetischen oder vegetabilen Gerbstoffen.

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten,
 5 welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Mo-
 nomeren oder einer Monomerenmischung aus
 (A) 5 bis 100 Gew.-% eines N-Vinylamids der allgemeinen For-
 mel I



und/oder eines N-Vinylamins der allgemeinen Formel II
 15



20 in denen R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff
 oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

- (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbon-
 säuren mit 3 bis 8 C-Atomen, deren Alkalimetall-, Erd-
 alkalmetall- oder Ammoniumsalzen, Anhydriden, Estern,
 25 Amiden und/oder Nitrilen,
 (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- und/oder C-Vinylver-
 bindungen aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcapro-
 lactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vi-
 30 nyl-4-methylimidazol, N,N-Diallylammoniumchlorid, Vinyl-
 acetat, Vinylpropionat, Styrol und Methylstyrole und
 (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer
 Monomerer,

35 wobei die Summe der Monomere (A) bis (D) 100 Gew.-% ergibt
 und wobei die aus den N-Vinylamiden I stammenden N-Acylgrup-
 pen durch hydrolytische Abspaltung mit Säuren oder Basen aus
 40 den erhaltenen Polymerisaten teilweise oder vollständig ent-
 fernt werden können, erhältlich sind,

in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerb-
 stoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen
 und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.

14

2. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach Anspruch 1, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation einer Monomerenmischung aus

- 5 10 bis 70 Gew.-% der Monomeren (A),
 10 bis 90 Gew.-% der Monomeren (B),
 0 bis 50 Gew.-% der Monomeren (C) und
 0 bis 5 Gew.-% der Monomeren (D)

10 erhältlich sind.

3. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation unter Verwendung von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Mischungen hier-
15 von als Monomere (B) erhältlich sind.
4. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polymerivate K-Werte
20 nach Fikentscher von 7 bis 250 aufweisen.

- 25 5. Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, da-
 durch gekennzeichnet, daß man als Gerbstoffe N-Vinyleinheiten
 enthaltende Polymerivate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Form
 von wässrigen Lösungen oder Dispersionen einsetzt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 99/02147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C14C3/22 C08F126/02 C08F226/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C14C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 828 570 A (RIEGEL ULRICH ET AL) 9 May 1989 (1989-05-09) column 1, line 20 - column 3, line 50 examples 16,22,23; table 1 claims 1,6,7,16 ----	1,5
X	DE 196 12 986 A (BASF AG) 2 October 1997 (1997-10-02) page 2, line 50 - page 4, line 13 claims 1-5 ----	1-3
A	DE 32 45 541 A (CASSELLA AG) 14 June 1984 (1984-06-14) cited in the application example 2 claims 1,11 ----	1,4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 July 1999

02/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02147

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 88-122656 XP002109968 & JP 63 066205 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 24 March 1988 (1988-03-24) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02147

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4828570	A 09-05-1989	DE AT BR EP JP PT	3540211 A 46190 T 8605597 A 0225491 A 62115100 A 83727 A,B	14-05-1987 15-09-1989 18-08-1987 16-06-1987 26-05-1987 01-12-1986
DE 19612986	A 02-10-1997	AU WO EP	2292697 A 9737046 A 0891430 A	22-10-1997 09-10-1997 20-01-1999
DE 3245541	A 14-06-1984	AT BR EP JP US	41166 T 8306761 A 0113438 A 59115316 A 4743666 A	15-03-1989 17-07-1984 18-07-1984 03-07-1984 10-05-1988
JP 63066205	A 24-03-1988	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02147

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C3/22 C08F126/02 C08F226/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C14C C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 828 570 A (RIEGEL ULRICH ET AL) 9. Mai 1989 (1989-05-09) Spalte 1, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 50 Beispiele 16,22,23; Tabelle 1 Ansprüche 1,6,7,16 ---	1,5
X	DE 196 12 986 A (BASF AG) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Seite 2, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 13 Ansprüche 1-5 ---	1-3
A	DE 32 45 541 A (CASSELLA AG) 14. Juni 1984 (1984-06-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 Ansprüche 1,11 ---	1,4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. Juli 1999

02/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02147

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 88-122656 XP002109968 & JP 63 066205 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 24. März 1988 (1988-03-24) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02147

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4828570 A	09-05-1989	DE	3540211 A		14-05-1987
		AT	46190 T		15-09-1989
		BR	8605597 A		18-08-1987
		EP	0225491 A		16-06-1987
		JP	62115100 A		26-05-1987
		PT	83727 A,B		01-12-1986
DE 19612986 A	02-10-1997	AU	2292697 A		22-10-1997
		WO	9737046 A		09-10-1997
		EP	0891430 A		20-01-1999
DE 3245541 A	14-06-1984	AT	41166 T		15-03-1989
		BR	8306761 A		17-07-1984
		EP	0113438 A		18-07-1984
		JP	59115316 A		03-07-1984
		US	4743666 A		10-05-1988
JP 63066205 A	24-03-1988	KEINE			